

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-160446

(P2012-160446A)

(43) 公開日 平成24年8月23日 (2012. 8. 23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0567 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 2	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 3	
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	
HO 1 M 10/0565 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	
審査請求 有 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 34 頁)		

(21) 出願番号 特願2012-11197 (P2012-11197)
 (22) 出願日 平成24年1月23日 (2012. 1. 23)
 (31) 優先権主張番号 100103839
 (32) 優先日 平成23年2月1日 (2011. 2. 1)
 (33) 優先権主張国 台湾 (TW)

(71) 出願人 506030963
 タイワン ホパックス ケミカルズ マニ
 ユファクチャリング カンパニー リミテ
 ッド
 TAIWAN HOPAX CHEMS.
 MFG. CO., LTD
 台湾 83162 カオシュン ダリアオ
 ファ ドン ロード ナンバー28
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (74) 代理人 100142907
 弁理士 本田 淳

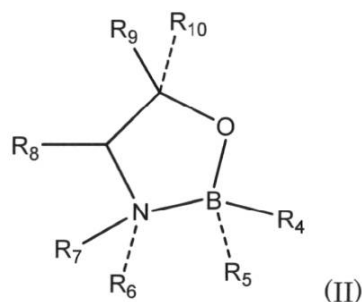
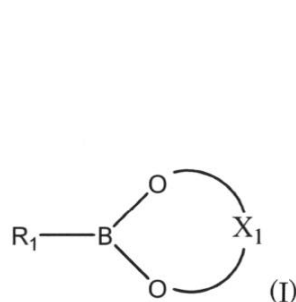
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス用電解質およびその電気化学デバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温でのサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 電解質は、9.95～19.95重量%のLiPF₆、LiBF₄等のリチウム塩と、80.0～90.0重量%の炭酸エステル、フラン、エーテル、チオエーテル、ニトリル等の非水溶媒、あるいはエーテルポリマー、ポリメタクリレートポリマー等の高分子と、0.05～10.00重量%の添加剤とを含有し、添加剤は式 (I) または (II) によって表わされる化合物を含有する。X₁、R₁ および R₄～R₁₀ は特定式で定義されるとおりである。



【選択図】 なし

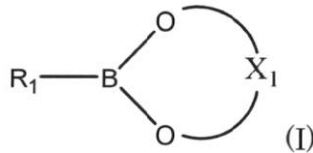
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

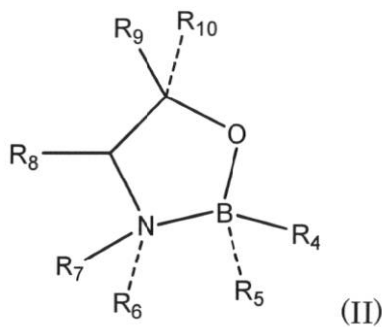
9.95～19.95重量%の塩と、
80.0～90.0重量%の非水溶媒と、
0.05～10.00重量%の添加剤とを含有する電気化学デバイス用電解質であって、

前記添加剤は式 (I) または (II) によって表わされる化合物を含有し、

【化 1】



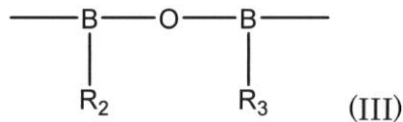
10



20

X₁ は C₂～C₃ アルキレンまたは以下の式 (III) を有する残基であり、

【化 2】



30

R₁ は、無置換または置換フェニル、ピリジル、C₂～C₁₀ アルケニルまたは C₁～C₃ アルコキシであり、

R₂ および R₃ は独立して C₁～C₃ アルキルまたは C₁～C₃ アルコキシであり、

R₄ は C₁～C₃ アルキルまたは C₁～C₃ アルコキシであり、

R₅ は空軌道であるか、あるいは R₅ および R₆ が結合している窒素原子およびホウ素原子並びに R₆ と共に、ラクトン構造を有する 5 員環または 6 員環をなし、

R₆ は非共有電子対であるか、あるいは R₅ および R₆ が結合しているホウ素原子および窒素原子並びに R₅ と共に、ラクトン構造を有する 5 員環または 6 員環をなし、

R₇ は C₁～C₃ アルキルであるか、あるいは R₇ および R₈ が結合している窒素原子および炭素原子並びに R₈ と共に、5 員または 6 員の複素環をなし、

R₈ は水素であるか、あるいは R₇ および R₈ が結合している炭素原子および窒素原子並びに R₇ と共に、5 員または 6 員の複素環をなし、

R₉ および R₁₀ は独立して、水素、C₁～C₃ アルキル、フェニルまたはオキソであり、但し、R₉ および R₁₀ のうちの一方がオキソである場合には他方は欠ける、電解質

。

【請求項 2】

前記塩が 11.0～12.0 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】

前記添加剤が 0.2～5.0 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 4】

前記塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCF₃SO₃、

50

またはそれらの混合物である、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 5】

前記非水溶媒は、炭酸エステル、フラン、エーテル、チオエーテル、ニトリル、またはそれらの混合物である、請求項 1 に記載の電解質。

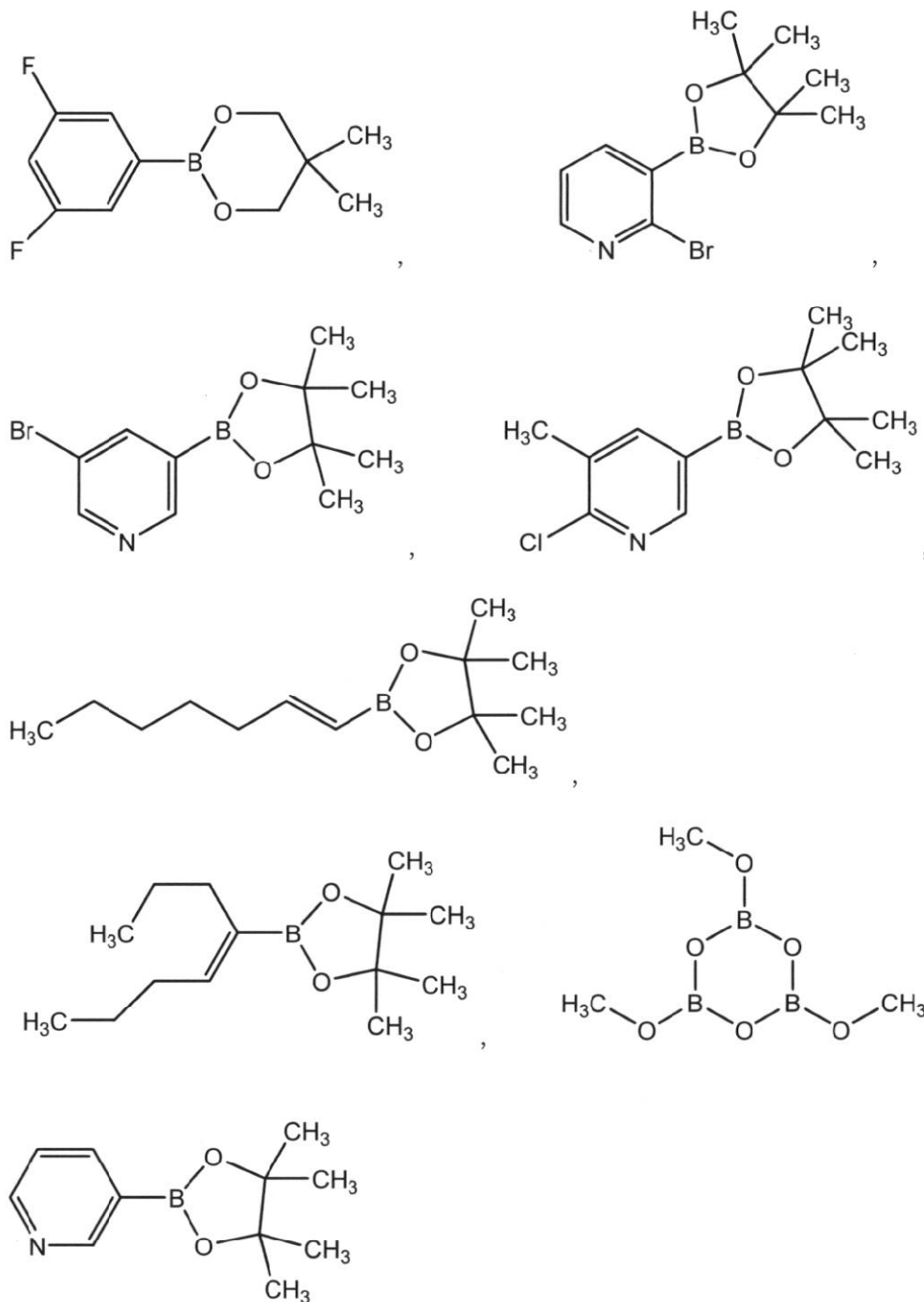
【請求項 6】

前記非水溶媒は、エーテルポリマー、ポリメタクリレートポリマー、ポリアクリレートポリマー、フルオロポリマー、またはそれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 7】

式 (I) によって表わされる前記化合物は、

【化 3】



10

20

30

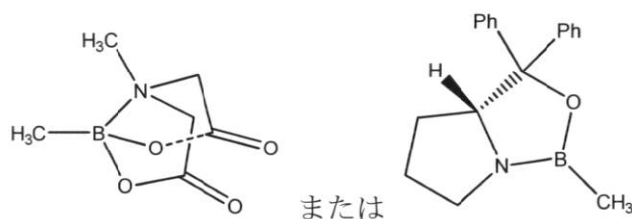
40

である、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 8】

50

式 (I I) によって表わされる前記化合物は、
【化 4】



である、請求項 1 に記載の電解質。

10

【請求項 9】

正極、負極、および請求項 1 に記載の電解質を備える電気化学デバイス。

【請求項 10】

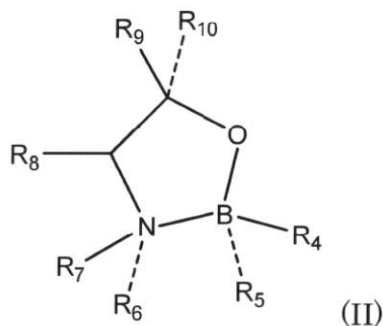
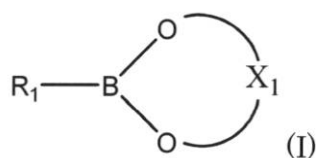
前記電気化学デバイスがリチウムイオン二次電池である、請求項 9 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 11】

電気化学デバイスのサイクル特性を高める方法であって、その方法は、式 (I) または (I I) によって表わされる化合物を含有する添加剤を電気化学デバイスの電解質に添加することを含み、

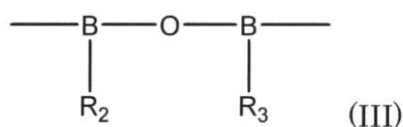
【化 5】

20



30

X_1 は C 2 ~ C 3 アルキレンまたは以下の式 (I I I) を有する残基であり、
【化 6】



40

R_1 は、無置換または置換フェニル、ピリジル、C 2 ~ C 10 アルケニルまたは C 1 ~ C 3 アルコキシであり、

R_2 および R_3 は独立して C 1 ~ C 3 アルキルまたは C 1 ~ C 3 アルコキシであり、

R_4 は C 1 ~ C 3 アルキルまたは C 1 ~ C 3 アルコキシであり、

R_5 は空軌道であるか、あるいは R_5 および R_6 が結合している窒素原子およびホウ素原子並びに R_6 と共に、ラクトン構造を有する 5 員環または 6 員環をなし、

R_6 は非共有電子対であるか、あるいは R_5 および R_6 が結合しているホウ素原子および窒素原子並びに R_5 と共に、ラクトン構造を有する 5 員環または 6 員環をなし、

R_7 は C 1 ~ C 3 アルキルであるか、あるいは R_7 および R_8 が結合している窒素原子および炭素原子並びに R_8 と共に、5 員または 6 員の複素環をなし、

50

R₈は水素であるか、あるいはR₇およびR₈が結合している炭素原子および窒素原子並びにR₇と共に、5員または6員の複素環をなし、

R₉およびR₁₀は独立して、水素、C₁～C₃アルキル、フェニルまたはオキソであり、但し、R₉およびR₁₀のうちの一方がオキソである場合には他方は欠ける、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学デバイス用電解質、より具体的にはホウ素系添加剤を含有する電気化学デバイス用電解質に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、電子、情報、および生物医学装置および機器においては、より軽く、より薄く、より短く、そしてより小さくという傾向があり、そのため前記装置および器具のためのバッテリーには、より小さな体積を有するという利点、そして使用後に長期にわたって維持することができるより高い蓄電容量および放電容量を有するという利点も期待されている。これにより、関連する学会および業界はこれらの要件を満たすリチウムイオン電池に徐々に大きな関心を寄せるようになってきている。

【0003】

リチウムイオン電池の主要部分は、正極材料から製造された正極と、電解質と、セパレータと、負極とを備え、前記正極材料は一般に、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、またはリチウムマンガン酸化物である。リチウムイオン電池の原理は、要約すると、正極と負極との間におけるリチウムイオンの挿入および脱離によって行なわれる充電／放電反応である。前記充電／放電反応は以下の反応式として結論付けることができる。式中、MはCo、NiまたはMnであり、反応は充電中には右に進行し、放電中には左に進行する。

20

【0004】

正極における反応： $\text{LiMO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$

負極における反応： $\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$

全反応： $\text{LiMO}_2 + \text{C}_6 \leftrightarrow \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6$

30

リチウムイオン電池は、より軽い質量、より高いエネルギー密度、より良好なサイクル特性、そしてより高い電力という利点を有し、そのため電動工具や電気自動車のようなより高い電力を必要とする製品に徐々に適用されてきている。電気自動車に動力を与える供給源としてのバッテリーに必要とされる安全性およびコストを考慮すると、リン酸鉄リチウムはリチウムイオン電池用正極材料としてまさに注目の的であるが、正極材料としてのリン酸鉄リチウムの性能の劣化は高温下であるほど急速であり、そのためリン酸鉄リチウムの用途は限定される。これはすべての企業が解決を切望する問題である。

【0005】

特許文献1には、電解質の伝導性の増強における添加剤としてのフェニルホウ素系化合物の効果が開示されている。フェニルホウ素系化合物をDMC中のLiCF₃COOLi、LiC₂F₅COOLiおよびLiFに1：1の濃度比でそれぞれ添加することにより得られた3つの電解質の伝導性が測定されている。電解質の伝導性はフェニルホウ素系化合物の添加濃度が増えるにつれて増大し、リチウム塩の種類によっては影響されないことが分かった。この結果によって、すべてのフェニルホウ素系化合物がいずれのリチウム塩についても同一の効果を有することが明白に示された。この効果は、電解質の伝導性がリチウム塩の解離の増進によって高められるというものである。

40

【0006】

特許文献2には、リチウムイオン電池のインピーダンスについて、異なる重量パーセントで電解質に添加されたボラン系添加剤の効果が開示されている。EC／PC／DMC（1：1：3）中の1.2MのLiPF₆に0重量%、1重量%、3重量%および5重量%

50

のボラン系添加剤を添加し、次に、 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$ と炭素によって包まれた天然黒鉛とから構成されたアノードを共に用いて4つのバッテリーを得た。試験の結果、添加剤の添加量が5重量%の場合にはバッテリーの界面インピーダンスが明らかに増大することが分かった。これは、ボラン系添加剤がSEI膜の形成に関与し、SEI膜の形成時におけるLiFの溶解に寄与することによって、SEI膜同士の間のリチウムイオンの輸送が向上したためである。55℃でのサイクル試験の結果はまた、3重量%未満のボラン系添加剤を有するバッテリーがより良好なサイクル寿命および最大放電出力を有することを示した。これは、電解質中に過剰量のボラン系添加剤が添加されたバッテリーは、より高い界面インピーダンスを有し、その放電容量も減少することを意味している。

10

【0007】

非特許文献1には、 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.9}\text{O}_2$ と炭素によって包まれた天然黒鉛とから構成されたバッテリーの放電出力が、EC/PC/DMC(1:1:3)中に1.2MのLiPF₆を含有する電解質に対して添加剤としてトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TFPFB)を用いることによって改善され得ることを開示している。これは、添加剤としてのTFPFBが電解質中の塩をカチオンとアニオンとに完全に解離させて電解質の伝導性を高めるためである。また、前記添加剤は電解質中にLiFが生成されるのを低減することができる。LiFはリチウムイオンおよび電子の移動性にとって不都合である。電解質の伝導性に非常に影響を与える電解質中のLiFの存在によって電解質中の自由リチウムイオンが低減されるため、添加剤としてのTFPFBは、塩がカチオンイオンおよびアニオンイオンへと完全に解離するのを助けることができる。

20

【0008】

非特許文献2には、添加剤としてTFPFBが開示されている。EC/DMC(1:1)中の1MのLiPF₆に対して0.1MのTFPFBを添加してLiFおよびPF₅⁻の形成を低減し、それによってPF₅⁻が電解質中の微量の水と反応してHFが生成されるのを防止することにより、LiPF₆はLiF⁺およびPF⁻に完全に解離され得る。正極材料としてのLiMn₂O₄を腐食するHFの生成が避けられるため、55℃での正極材料の電気化学安定性およびサイクル特性は著しく改善され得る。

【0009】

非特許文献3には、添加剤としてTFPFBが開示されている。EC/DMC(1:1)中に1MのLiPF₆を含有する電解質に対して0.1MのTFPFBを添加し、その後、充電および放電をして負極としての炭素質材料(MCMB)の表面上にSEI膜を形成した。添加剤としてTFPFBが電解質中に存在するため、長期にわたって炭素質材料をサイクル使用したときのSEI膜の安定性を維持することができる。加えて、添加剤としてのTFPFBは、LiFの完全な溶解に寄与し、そのためSEI膜はより高温下においても安定して存在し、LiN_{0.8}O_{0.15}Al_{0.05}O₂とMCMBの組み合わせを備えたリチウムイオン電池はより高い容量およびより長期のサイクル特性を有していた。

30

【0010】

一般に、前述した添加剤は高い分子量を有し、有機電解質中での溶解性に劣る。また、電解質中のアニオンと結合して嵩高い分子を形成することによって、イオン移動度を低下させ、より高いレートでの充電/放電特性に影響を与える。しかしながら、本発明の添加剤は、より良好な溶解性を有するだけでなく、イオン移動度に与える影響も少ない。さらに、本発明で開示の添加剤は、TFPFBよりも低コストであり、より良好な放電レート特性を有し、より高温下での正極材料の性能を効果的に改善することができる。従って、本発明の添加剤は、電気自動車にリチウムイオン電池を適用するために有用であり、それにより電気自動車に関係する業界の発展を促進する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0011】

【特許文献1】米国特許第6,352,798B1号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第20060210883A1号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Journal of The Electrochemical Society, 153 (6) (2006年) A1221-A1225

【非特許文献2】Electrochemical and solid-State, 5 (11) (2002年) A248-A251

【非特許文献3】Electrochemical and solid-State, 6 (2) (2003年) A43-A46

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従来技術の不都合を考慮して、本発明の1つの目的は、プロセスの複雑さを増大することなく、より高温でのリチウムイオン電池のサイクル特性を効果的に改善することにある。これは、より高い電気化学的安定性を有するとともにより少ない添加量で用いられ、しかもより高温でのリチウムイオン電池のサイクル特性を改善するのに有用な特性を有する電解質添加剤によって達成される。

【課題を解決するための手段】

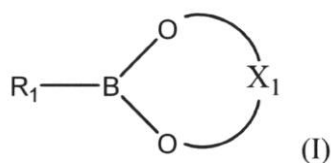
【0014】

上記の目的を達成するために、本発明は、9.95～19.95重量%の塩と、80.0～90.0重量%の非水溶媒と、0.05～10.00重量%の添加剤とを含有する電気化学デバイス用電解質を提供する。添加剤は以下の式(I)または(II)によって表わされる化合物を含有する。

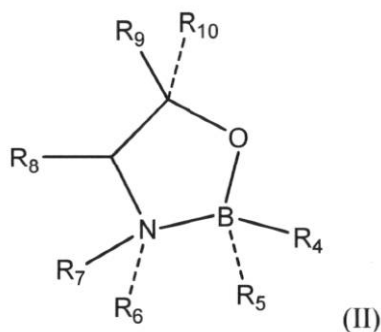
20

【0015】

【化1】



30

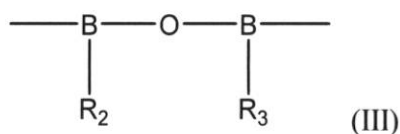


40

X_1 はC2～C3アルキレンまたは以下の式(III)を有する残基であり、

【0016】

【化2】



R_1 は、無置換または置換フェニル、ピリジル、C2～C10アルケニルまたはC1～C3アルコキシであり、

R_2 および R_3 は独立してC1～C3アルキルまたはC1～C3アルコキシであり、

50

R₄ は C 1 ～ C 3 アルキルまたは C 1 ～ C 3 アルコキシであり、

R₅ は空軌道であるか、あるいは R₅ および R₆ が結合している窒素原子およびホウ素原子並びに R₆ と共に、ラクトン構造を有する 5 員環または 6 員環をなし、

R₆ は非共有電子対であるか、あるいは R₅ および R₆ が結合しているホウ素原子および窒素原子並びに R₅ と共に、ラクトン構造を有する 5 員環または 6 員環をなし、

R₇ は C 1 ～ C 3 アルキルであるか、あるいは R₇ および R₈ が結合している窒素原子および炭素原子並びに R₈ と共に、5 員または 6 員の複素環をなし、

R₈ は水素であるか、あるいは R₇ および R₈ が結合している炭素原子および窒素原子並びに R₇ と共に、5 員または 6 員の複素環をなし、

R₉ および R₁₀ は独立して、水素、C 1 ～ C 3 アルキル、フェニルまたはオキソであり、但し、R₉ および R₁₀ のうちの一方がオキソである場合には他方は欠ける。

10

【0017】

望ましい実施形態において、塩は 11.0 ～ 12.0 重量%の量で存在する。

望ましい実施形態において、添加剤は 0.2 ～ 5.0 重量%の量で存在する。

望ましい実施形態において、塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCF₃SO₃、またはそれらの混合物である。

【0018】

望ましい実施形態において、非水溶媒は、炭酸エステル(carbonate)、フラン、エーテル、チオエーテル、ニトリル、またはそれらの混合物である。

望ましい実施形態において、非水溶媒は、エーテルポリマー、ポリメタクリレートポリマー、ポリアクリレートポリマー、フルオロポリマー、またはそれらの組み合わせである。

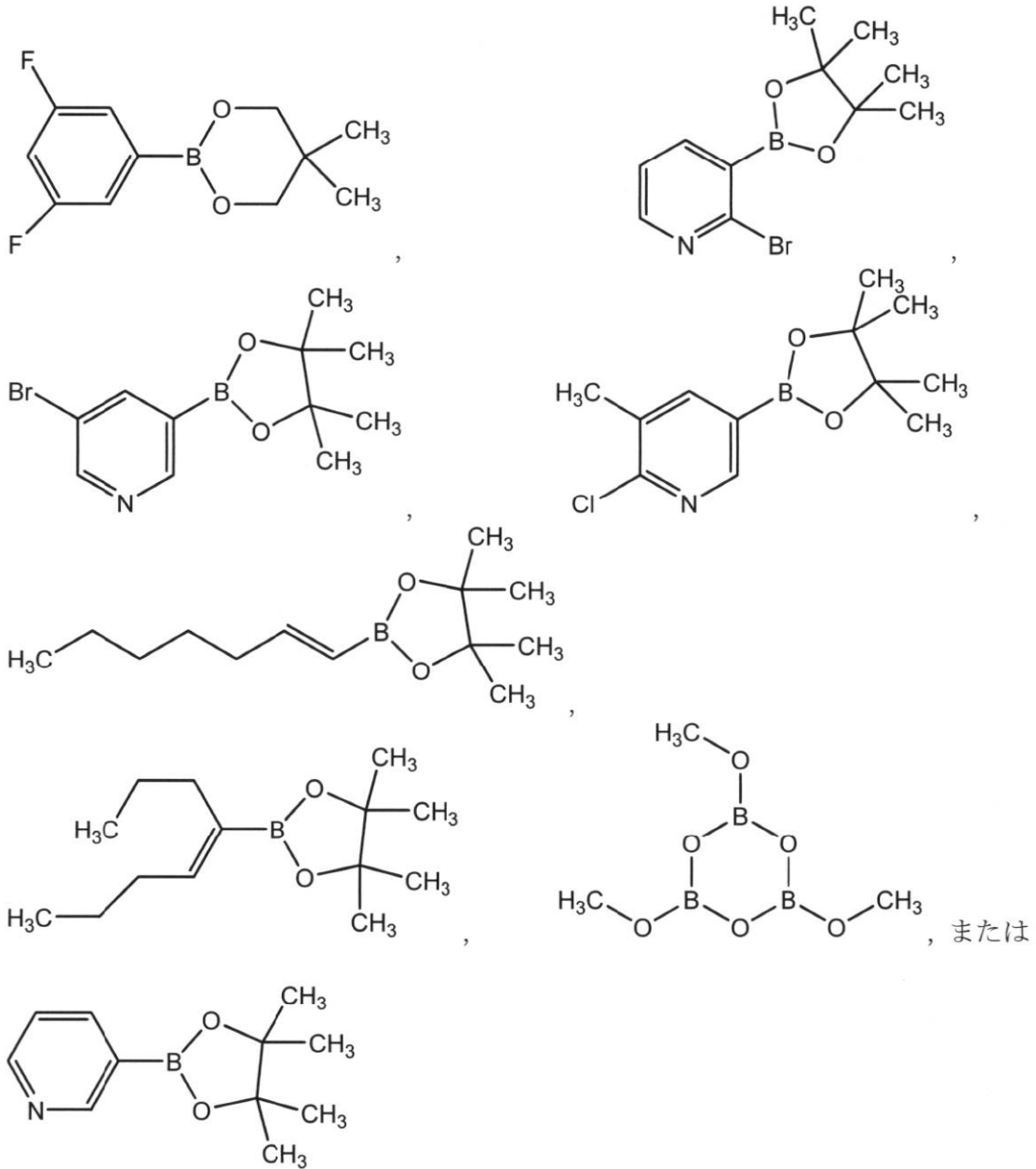
20

【0019】

望ましい実施形態において、式 (I) によって表わされる化合物は、

【0020】

【化 3】



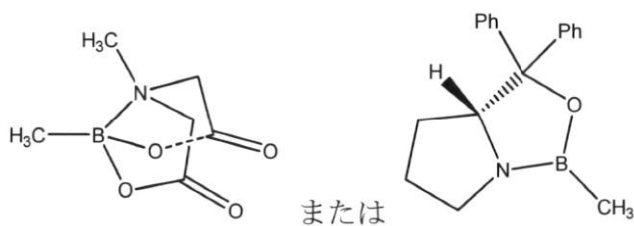
である。

【0021】

望ましい実施形態において、式 (I I) によって表わされる化合物は、

【0022】

【化 4】



である。

【0023】

本発明はまた、正極、負極、および本発明の前記電解質を備える電気化学デバイスも提供する。

望ましい実施形態において、前記電気化学デバイスはリチウムイオン二次電池である。

【0024】

さらに本発明は、電気化学デバイスのサイクル特性を高める方法を提供する。その方法は、式（I）または（I I）によって表わされる化合物を含有する添加剤を電気化学デバイスの電解質に添加することを含む。

【0025】

以上より、本発明の電気化学デバイス用電解質は、新規なホウ素系（例えばボラン系やホウ酸塩系(Borate-based)など）添加剤を含有する。この添加剤によって、従来のリチウムイオン電池のサイクル特性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】リチウムイオン電池の各ユニットおよびその位置関係を概略的に示す分解図。

【図2】室温（25℃）において1Cレートで100回にわたって充電および放電することにより得られた比較例1および実施例1, 4, 7, 10, 13, 18, 21に係るバッテリーの放電容量を示すサイクル寿命のチャートであって、各記号の意味は表4に記載する。

【図3】より高温（60℃）において1Cレートで100回にわたって充電および放電することにより得られた比較例1および実施例1, 4, 7, 10, 13, 18に係るバッテリーの放電容量を示すサイクル寿命のチャートであって、各記号の意味は表4に記載する。

【図4】室温（25℃）において1Cレートで100回にわたって充電および放電することにより得られた比較例1および実施例2, 5, 8, 11, 14, 19, 22に係るバッテリーの放電容量を示すサイクル寿命のチャートであって、各記号の意味は表4に記載する。

【図5】より高温（60℃）において1Cレートで100回にわたって充電および放電することにより得られた比較例1および実施例2, 5, 8, 11, 14, 19, 22に係るバッテリーの放電容量を示すサイクル寿命のチャートであって、各記号の意味は表4に記載する。

【図6】室温（25℃）において1Cレートで100回にわたって充電および放電することにより得られた比較例1および実施例3, 6, 9, 12, 15, 20に係るバッテリーの放電容量を示すサイクル寿命のチャートであって、各記号の意味は表4に記載する。

【図7】より高温（60℃）において1Cレートで100回にわたって充電および放電することにより得られた比較例1および実施例3, 6, 9, 12, 15, 20に係るバッテリーの放電容量を示すサイクル寿命のチャートであって、各記号の意味は表4に記載する。

【図8】比較例1および実施例1に係るバッテリーの1C、2C、3Cまたは5Cの放電レートにおける容量と電圧との間の関係を示す充電／放電曲線。

【図9】室温（すなわち25℃）で100回にわたってバッテリーを充電および放電した後の比較例1および実施例1, 2, 3に係る電極（リン酸鉄リチウム）の表面を示すSEM像（5000倍）であって、（a）、（b）、（c）および（d）はそれぞれ比較例1、実施例1、実施例2および実施例3である。

【図10】60℃で100回にわたってバッテリーを充電および放電した後の比較例1および実施例1, 2, 3に係る電極（リン酸鉄リチウム）の表面を示すSEM像（5000倍）であって、（a）、（b）、（c）および（d）はそれぞれ比較例1、実施例1、実施例2および実施例3である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明は、従来の電気化学デバイス用電解質とは異なった新規なホウ素系添加剤を含有する電気化学デバイス用電解質を提供する。この添加剤によって、従来のリチウムイオン電池よりも良好なサイクル特性を有するリチウムイオン電池を提供することができる。

10

20

30

40

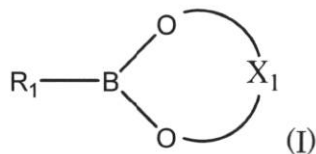
50

【0028】

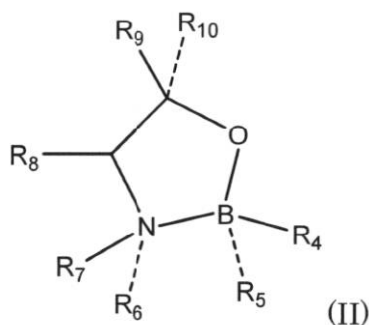
本発明の電気化学デバイス用電解質は、9.95～19.95重量%の塩と、80.0～90.0重量%の非水溶媒と、0.05～10.00重量%の添加剤とを含有する。添加剤は、以下の式（I）または（II）によって表わされる化合物を含有する。

【0029】

【化5】



10

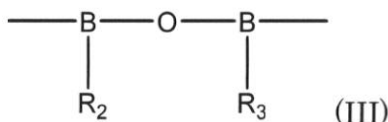


20

X₁ はC₂～C₃アルキレンまたは以下の式（III）を有する残基であり、

【0030】

【化6】



30

R₁ は、無置換または置換フェニル、ピリジル、C₂～C₁₀アルケニルまたはC₁～C₃アルコキシであり、

R₂ および R₃ は独立してC₁～C₃アルキルまたはC₁～C₃アルコキシであり、

R₄ はC₁～C₃アルキルまたはC₁～C₃アルコキシであり、

R₅ は空軌道であるか、あるいはR₅ および R₆ が結合している窒素原子およびホウ素原子並びにR₆ と共に、ラクトン構造を有する5員環または6員環をなし、

R₆ は非共有電子対であるか、あるいはR₅ および R₆ が結合しているホウ素原子および窒素原子並びにR₅ と共に、ラクトン構造を有する5員環または6員環をなし、

R₇ はC₁～C₃アルキルであるか、あるいはR₇ および R₈ が結合している窒素原子および炭素原子並びにR₈ と共に、5員または6員の複素環をなし、

R₈ は水素であるか、あるいはR₇ および R₈ が結合している炭素原子および窒素原子並びにR₇ と共に、5員または6員の複素環をなし、

R₉ および R₁₀ は独立して、水素、C₁～C₃アルキル、フェニルまたはオキソであり、但し、R₉ および R₁₀ のうちの一方がオキソである場合には他方は欠ける。

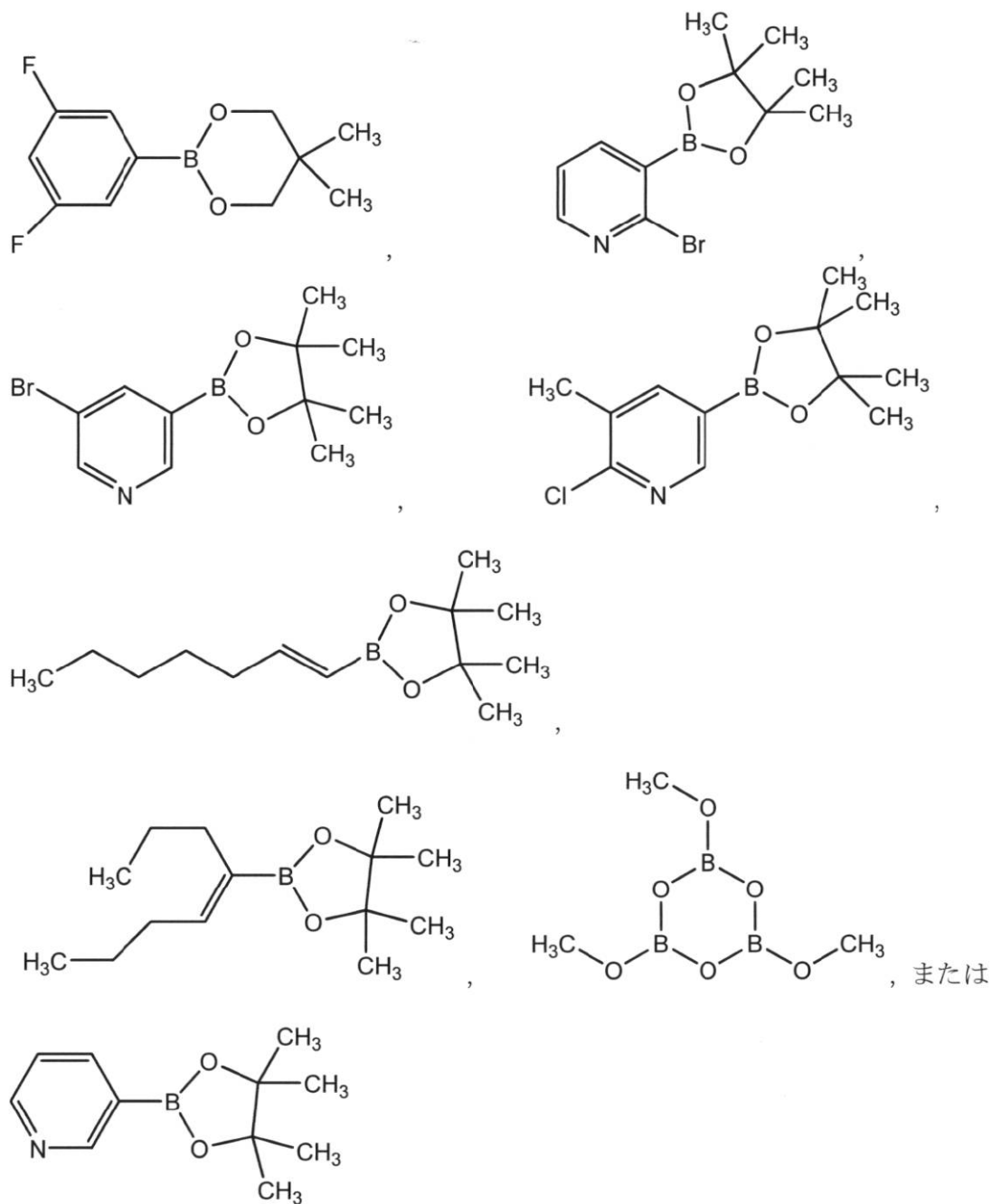
40

【0031】

具体的には、本発明の式（I）によって表わされる化合物は、

【0032】

【化 7】



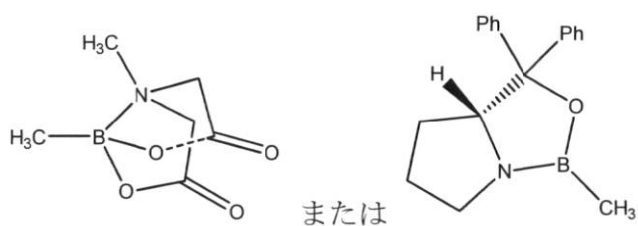
である。

【0033】

具体的には、本発明の式 (I I) によって表わされる化合物は、

【0034】

【化 8】



である。

【0035】

10

20

30

40

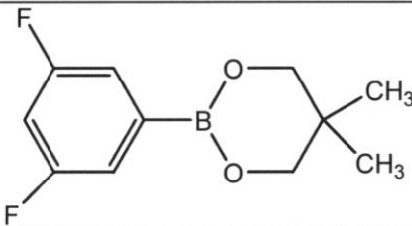
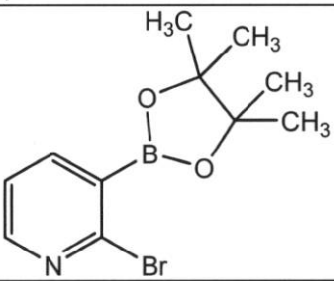
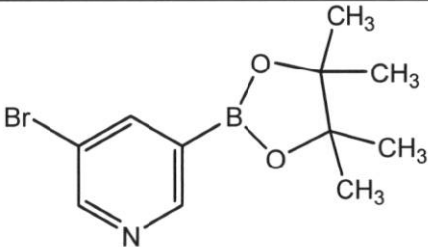
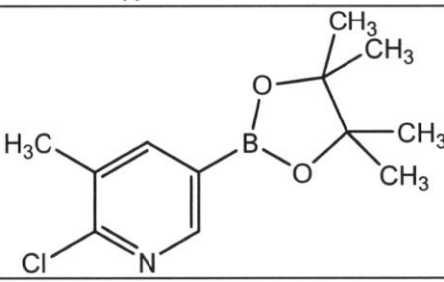
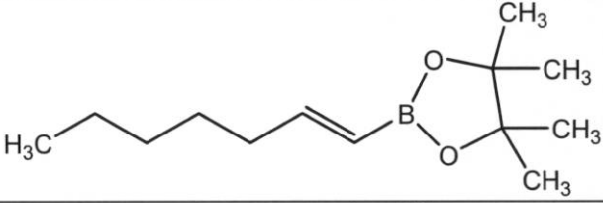
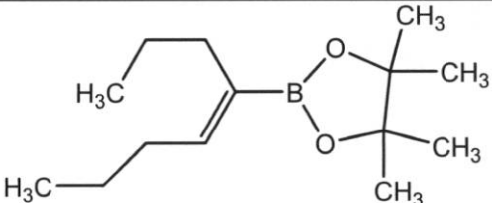
50

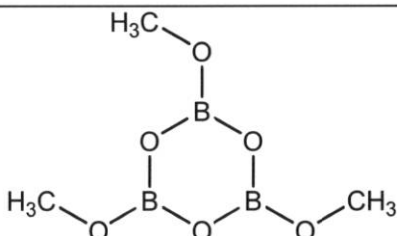
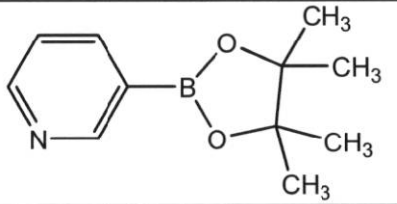
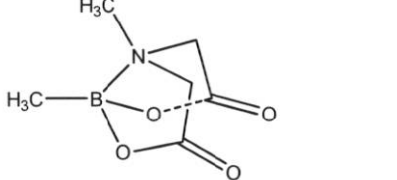
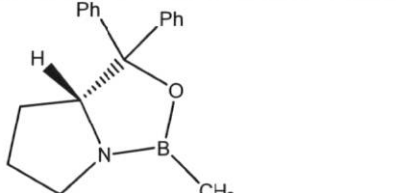
便宜的な理由により、上記した 10 個の化合物の略称を表 1 に記載する。

【0036】

【表 1】

表 1： 略称およびそれに対応する構造のリスト

略称	添加剤の構造	
DANGE		10
BBAPE		20
BPAPE		20
CMBAPE		30
HYAPE		
OYAPE		40

TMOB	
PAPE	
MAME	
MCO	

10

20

本発明において、電解質中の各成分の量は、用途に従って変更され得るが、前記塩は、好ましくは11.0～12.0重量%の量で存在し、前記添加剤は、好ましくは0.2～5.0重量%の量で存在する。非水溶媒に関しては、電解質中の非水溶媒と他の成分との総量が100重量%になりさえすれば、非水溶媒の量は電解質中の他の成分の量に応じて変更され得る。つまり、非水溶媒は100重量%にまで電解質を補完するものとして用いられる。しかしながら、一般的に言えば、非水溶媒は、好ましくは85.8～88.6重量%の量で存在する。

30

【0037】

本発明に適する塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 またはそれらの組み合わせを含む当該技術分野で一般的なりチウム塩である。好ましくは、塩は LiPF_6 、 LiBF_4 またはそれらの組み合わせから選択される。

【0038】

本発明の電解質中の非水溶媒の形態は、固体、ゲルまたは液体であり得るが、これらに限定されない。液体の非水溶媒については、当該技術分野で一般に用いられる溶媒、例えば、炭酸エステル（炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチルなど）、フラン（テトラヒドロフランなど）、エーテル（ジエチルエーテルなど）、スルフィド（メチルスルホランなど）、ニトリル（アセトニトリル、プロパンニトリルなど）、またはそれらの組み合わせのうちから選択され得る。

40

【0039】

固体の非水溶媒については高分子化合物であり得る。例えば、エーテルポリマー（非架橋または架橋ポリエチレンオキシドなど）、ポリメタクリレートポリマー、ポリアクリレートポリマー、フルオロポリマー（ポリビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体など）、またはそれらの組み合わせが選択され得る。

【0040】

塩の種類については特段の制限はない。例えば、リチウム塩（ LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 またはそれらの組み合わせなど）が用いられ得る。

50

【0041】

本発明の電解質は、前述の液体非水溶媒中に塩および添加剤を溶解させることによって得られてもよいし、または前述の液体非水溶媒中に塩と添加剤と別々に溶解させ、次いで互いに混合することによって得られてもよい。非水溶媒が固体の場合には、本発明の電解質は、有機溶媒（アルカン、ケトン、アルデヒド、アルコール、エーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、パラフィンまたはそれらの組み合わせなど）を用いて、塩、添加剤および非水溶媒を溶解させ、互いに一様に混合し、次いで熱によって前記有機溶媒を蒸発させることによって得られてもよい。

【0042】

前記電解質は、従来の電気化学デバイスとは異なる電気化学デバイスを得るために、従来の電気化学デバイスに適用される。換言すると、本発明はまた、正極、負極、および本発明の電解質を備えた電気化学デバイスも提供する。

【0043】

望ましい実施形態において、前記電気化学デバイスはリチウムイオン二次電池である。

リチウムイオン二次電池の構造は詳細に以下に示されるが、それらの説明は本発明のリチウムイオン二次電池を限定するために用いられるのではないことを理解すべきである。

【0044】

図1に示すように、リチウムイオン二次電池1は、互いに接続され、共同して密閉空間（図1では図示せず）を形成する上キャップ11および下キャップ12を備える。リチウムイオン二次電池1は、下キャップ12の方向に向かう一連の順番で配置された、ばね座金13、ステンレス鋼円板14、陰極シート15、セパレータ16および正極シート17をさらに備える。その上、リチウムイオン二次電池1は、前記密閉空間の内部に充填された電解質（図1には図示せず）も備える。

【0045】

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池は、任意の例示された物質または現在当該技術分野で周知の任意の材料で製造されたばね座金、ステンレス鋼円板、陰極シート、セパレータ、および正極シートと共に用いられ得ることが強調される。前記バッテリーの前述の部品の種類、製造法、使用される量などの変更は、当該技術分野で周知であり、また当業者によって専門知識および要件に従って対処することができる。よって、それらについては、本発明では若干だけ説明する。

【0046】

正極シートを製造する方法において、正極材料、導電材料、バインダー、使用される溶媒および集電体材料の種類、用いられる量、形状などは、当業者によって専門知識および要件に従って変更され得る。例えば、一般的な実施において、正極材料の原材料は、 $LiM_{(1-x)}M'_xO_2$ ($x \leq 1$) または $LiM_{(2-y)}M'_yO_4$ ($y \leq 2$) のようなリチウムの遷移金属酸化物である。MおよびM'はそれぞれ、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、AlおよびSnのうちから選択され、MおよびM'の少なくとも一方は遷移金属である。正極を製造する方法は、「Lithium ion batteries（リチウムイオンバッテリー）」、中南大学、中国、（2002年）の第3章の内容を参照してもよい。さらに、正極材料の原材料は、2種類以上のリチウムの遷移金属酸化物を含有してもよいし、またはバッテリーの設計の要件のために他の化学物質（炭酸リチウムなど）をさらに含有してもよい。加えて、正極シートはまた、リチウム箔のシートであってもよい。前記導電材料はカーボンブラックまたは炭素ナノ繊維から選択され得る。一部の例では、前記導電材料は添加されなくてもよいが、前記導電材料が添加される場合には、その使用量は、通常、正極材料、導電材料およびバインダーの総重量で、約0.1重量%～10重量%である。前記コーティング層（すなわち正極材料）の厚さについて、その厚さは、好ましくは20～350 μmである。

【0047】

上記バインダーについて、該バインダーは、好ましくは電解質中で高圧下における化学的安定性および電気化学安定性を備えた物質である。一般に、バインダーの量は、好まし

10

20

30

40

50

くは、正極材料の重量に基づいて、1～10が好適である。前記バインダーは、フルオロポリマー（当該技術分野で一般に用いられるポリフッ化ビニリデン（P V D F）またはポリテトラフルオロエチレンなど）、ポリオレフィン（当該技術分野で一般に用いられるポリエチレン（P E）、ポリビニルアルコール（P V A）、スチレンーブタジエンゴム（S B R）など）、またはセルロース（当該技術分野で一般に用いられるカルボキシメチルセルロースなど）から選択され得る。また、上記のものの混合物を用いてもよい。

【0048】

正極シートを製造するための溶媒については、水、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、アルコール（エタノールまたはイソプロパノールなど）、またはそれらの組み合わせが一般に用いられ得る。それらの溶媒の中で、水およびN-メチルピロリドンがより一般的に用いられ、N-メチルピロリドンは最も一般的に用いられる。溶媒の種類および用いられる量の取り扱いに関して多くの変更形態が存在している。それらの変更形態は当該技術分野で周知であり、当業者であれば専門知識および要件に従って対処することができるため、本発明では特に説明はしない。

【0049】

上記の集電体材料はアルミニウム製であり得る。集電体材料の形状は特に限定されず、通常は箔またはメッシュのような薄い形状である。集電体材料の大きさ（長さ、幅、厚さまたは重量など）は、所望に用意した陰極シートの大きさに依存し、集電体材料の厚さは好ましくは5～20 μmである。

【0050】

セパレータ16はバッテリーの短絡を防止するために絶縁に用いられ、それにより、安全性を高め、イオンが正負の電解質シート間に流れることを可能にする。本発明に適したセパレータの形態は特に限定されず、例えば、当該技術分野で一般に用いられる固体（不織布または多孔質膜など）またはゲルの形態にある。大部分のセパレータはポリオレフィン製である。ポリオレフィンの中で、ポリプロピレン／ポリエチレン（P P／P E）またはポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン（P P／P E／P P）が一般的に用いられ、ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン（P P／P E／P P）はより一般的に用いられる。

【0051】

上述したように、本発明は、ホウ素系添加剤の添加による、サイクル特性が不十分な従来のリチウムイオン電池の不都合の改善に焦点を当てており、よって本発明は電気化学デバイスのサイクル特性を高める方法をさらに提供する。前記方法は、電気化学デバイスの電解質に、式（I）または（I I）によって表わされる化合物を含有する添加剤を添加することを含む。

【0052】

式（I）または（I I）によって表わされる化合物が添加される前、前記電気化学デバイスの電解質中の塩の濃度は、好ましくは0.1～1.5 Mであり、より好ましくは0.5～1.2 Mである。

【0053】

前記添加剤は、電解質に直接添加されてもよいし、非水溶媒に分散されて、次いで電解質に添加されてもよい。一般的に言えば、前記添加剤は0.01 M～1.00 Mの濃度で添加されることが好ましい。

【0054】

本発明の実施例を以下に提供するが、これらの実施例は本発明を限定するために用いられるものではない。当業者により、本発明の趣旨および範囲を逸脱することなく、任意の修正および変更がなされ得る。本発明の範囲は添付する特許請求の範囲によって定められる。

【0055】

〔電解質の調製〕：
化学薬品

10

20

30

40

50

1. ドイツのメルク社によって製造された99%の純度を有する炭酸エチレン (EC)

。

【0056】

2. ドイツのメルク社によって製造された99%の純度を有する炭酸ジメチル (DMC)

3. 森田化学工業社によって製造された99%の純度を有する塩 (LiPF₆)。

【0057】

4. アルドリッチ社から提供されたホウ素系添加剤。

調製方法：ECをDMCと1：1の重量比で混合した。溶解後、モル濃度に基づいて11.8重量%の塩 (LiPF₆) を、ECおよびDMC (1：1) の前記混合物に添加し、次いで、完全に溶解させるために磁石によって攪拌した。生じた、ホウ素系添加剤を含まない溶液を比較例1の電解質として用いた。

【0058】

添加剤として0.057gの3,5-ジフルオロベンゼンボロン酸ネオペンチルグリコールエステル (DANGE) を、10gの比較例1の電解質と、10ppm未満の水分含量および酸素含量を有するグローブボックス内において一様に混合して、本発明の電解質である実施例1として0.56重量%のDANGE含有量を有する電解質を得た。

【0059】

添加剤の濃度または種類以外は実施例1のそれと同様に実施例2～22の電解質を調製した。実施例において用いられる添加剤の略称および対応する構造の各々を上記の表1に記載し、実施例に用いられる添加剤および濃度の各々を表2に記載した。

【0060】

〔リチウムイオン二次電池の調製〕：

材料

1. 正極シート：

(1) チャンユアン社 (Changyuan company) によって製造されたリン酸鉄リチウム粉末

(2) 導電材料として、ティムカル社によって製造されたカーボンブラック (スーパーP)

(3) 溶媒として、ISPエレクトロニクスインコーポレイテッドによって製造された99.5%の純度を有するN-メチル-2-テトラヒドロピロリドン (NMP、C₅H₉NO)

(4) バインダーとして、ソルベイ社によって製造された約304,000の分子量を有するPVDF (6020)

(5) ショーワ社 (SHOWA company) によって製造された99.0%の純度を有するシュウ酸

(6) 集電体材料として、日本製箔社によって製造された15μmの厚さを有するアルミ箔

2. バッテリーの他の部品：

(1) 台湾のレモンワン インダストリアル カンパニーリミテッド (Lemon One Industrial Co., Ltd.) によって製造された上キャップおよび下キャップ (2032)

(2) 台湾のレモンワン インダストリアル カンパニーリミテッドによって製造されたばね座金

(3) 台湾のレモンワン インダストリアル カンパニーリミテッドによって製造されたステンレス鋼円板

(4) セルガード社 (Celgard) によって製造されたPP/PE/PP製のセパレータ (Celgard 2300)

(5) 陰極シートとして、FMC社によって製造された1.65cmの直径を有する円板形状にある99.9%の純度を有するリチウム箔

3. 電解質：

(1) 実施例1～22および比較例1の電解質

10

20

30

40

50

準備方法：

正極材料（リン酸鉄リチウム粉末など）を、導電材料（カーボンブラック）、バインダー（P V D F）およびシュウ酸と90.9：3：6：0.1の重量比で混合して固形組成物を得た。次に、固形組成物に基づいて57重量%の溶媒（N M P）を添加し、よく混合して、スラリー混合物を生成した。前記スラリー混合物を、箔の形態にある集電体材料（アルミ箔）上に被覆して乾燥させ、次に加圧し、切断して正の電解質シートを生成した。

【0061】

その後、上述のバッテリーの部品および電解質を用意して、バッテリーキャッピング機 (battery capping machine) を装備した10ppm未満の水分含量および酸素含量を有するグローブボックス内において、各正極シートと組み合わせた。前記グローブボックスはユニラブ ムブラウム (Unilab Mbraum) 社製であり、150B-Gというモデル番号を有した。バッテリーの組立の間に、前記電解質を加えて、それらの密閉を保証するためにバッテリーキャッピング機によってキャッピングした。その後、試験されるコイン電池がそれぞれ得られた。

10

【0062】

〔性能試験〕：

実施例および比較例の電解質を用いて用意したリチウムイオン二次電池を以下の性能試験について試験した。

【0063】

〔初期充電／放電試験〕

各々のバッテリーを、充電／放電試験機（アクテック システムズ カンパニーリミテッド (AcuTech Systems Co., Ltd.) 製のB A T-700S）によって0.1Cの定電流で、前記機器がバッテリーの回路電圧が4.2Vに到達したことを示すまで充電して、前記バッテリーの第1充電容量の値を得た。5分後、各バッテリーを、0.1Cの電流による定電流で、回路電圧が2.5V到達するまで放電させて、バッテリーの第1放電容量の値を得た。続いて、以下の式から各バッテリーの容量の不可逆性率 (irreversibility percentage of capacity) を算出した。

20

【0064】

不可逆性率 (%) = { (第1充電容量 - 第1放電容量) / 第1充電容量 } × 100

実施例および比較例の各々で得られた容量の不可逆性率および充電／放電容量 (mA h g⁻¹) をすべて表2に記載した。

30

【0065】

【表 2】

表 2 : 25℃または60℃での0.1C充電／放電におけるサイクル特性

操作方法		添加剤	濃度 [重量%]	第1 充電容量 [mAh g ⁻¹]	第1 放電容量 [mAh g ⁻¹]	不可逆性 [%]
比較例1		なし		142	116	18.3
実施例	1	DANGE	0.56	139	132	5.0
	2	DANGE	1.12	141	131	7.1
	3	DANGE	2.21	143	134	6.3
	4	TMOB	0.43	147	137	6.8
	5	TMOB	0.86	141	126	10.6
	6	TMOB	1.71	140	133	5.0
	7	PAPE	0.51	147	137	6.8
	8	PAPE	1.01	143	128	10.5
	9	PAPE	2.01	142	126	11.2
	10	MAME	0.36	141	126	10.6
	11	MAME	0.72	140	128	8.6
	12	MAME	1.44	151	134	11.3
	13	MCO	0.69	139	132	5.0
	14	MCO	1.37	138	126	8.7
	15	MCO	2.70	140	129	7.9
	16	CMBAPE	1.25	136	123	9.5
	17	CMBAPE	2.47	142	131	7.7
	18	OYAPE	0.59	139	128	7.9
	19	OYAPE	1.18	144	133	7.7
	20	OYAPE	2.33	133	122	8.3
	21	BBAPE	0.69	140	130	7.6
	22	BBAPE	1.47	143	131	8.3

〔1Cレートにおける100回の充電／放電試験〕

該試験を以下の手順によって行なった。実施例および比較例1に従ったバッテリーの各々を、0.1Cで3サイクルにわたって充電および放電させ、その後、充電／放電試験を、1Cレートにおいて、室温（25℃）およびより高い温度（60℃）で、それぞれ100回行った。以下の式と10回目、50回目、および100回目の放電容量との組み合わせによってサイクル特性を算出した。算出したサイクル特性はすべて表3に記載した。

【0066】

サイクル特性 (%) = (1 C レートにおける N 回目の放電容量 / 第 1 放電容量) × 100

表 3 は、実施例および比較例のすべての異なる温度における 1 C レートでの 10 回目、50 回目、100 回目の放電容量と、100 回目のサイクル特性とを記載した。ここで、10 回目、50 回目、および 100 回目の放電容量および 100 回目のサイクル特性は、表 3 中の 10 回目、50 回目、および 100 回目の放電容量および 100 回目のサイクル特性によってそれぞれ表した。

【0067】

【表 3】

表 3 : 25℃または60℃での1Cレート充電／放電におけるサイクル特性

操作方法		添加剤	濃度 [重量%]	温度 [℃]	1回目 放電容量 [mAh g ⁻¹]	10回目 放電容量 [mAh g ⁻¹]	100回目 放電容量 [mAh g ⁻¹]	100回目 サイクル特性 [%]
比較例1		なし		25	83	76	62	75
				60	118	84	23	20
実施例	1	DANGE	0.56	25	96	85	62	65
				60	126	120	61	48
	2	DANGE	1.12	25	107	95	80	75
				60	126	108	32	25
	3	DANGE	2.21	25	115	103	85	74
				60	129	123	37	29
	4	TMOB	0.43	25	118	104	77	65
				60	134	126	76	57
	5	TMOB	0.86	25	109	95	74	68
				60	138	111	45	33
	6	TMOB	1.71	25	112	95	54	48
				60	132	122	47	36
	7	PAPE	0.51	25	105	93	68	65
				60	127	122	41	32
	8	PAPE	1.01	25	95	83	59	62
				60	130	123	78	60
	9	PAPE	2.01	25	97	90	69	71
				60	127	120	95	75
	10	MAME	0.36	25	104	97	67	64
				60	137	122	43	31
	11	MAME	0.72	25	94	83	53	56
				60	131	119	51	39
	12	MAME	1.44	25	101	92	59	58
				60	136	132	66	48
	13	MCO	0.69	25	111	101	81	72
				60	133	112	27	20
	14	MCO	1.37	25	112	102	86	76
				60	127	110	28	22
	15	MCO	2.70	25	117	106	84	72
				60	125	113	31	25
	18	OYAPE	0.59	25	105	101	89	85
				60	148	126	18	12
	19	OYAPE	1.18	25	113	107	92	81
				60	127	108	25	19
	20	OYAPE	2.33	25	101	97	82	81
				60	108	91	34	31
	21	BBAPE	0.69	25	119	112	38	31
	22	BBAPE	1.47	25	124	122	-	-

さらに、表 3 中のデータは異なる条件下におけるサイクル寿命の差を明確に表すように図 2 ～ 7 に示すために収集された。比較例 1 および実施例の各々の記号は表 4 に記載した。

【0068】

【表 4】

表 4 : 記号の変換表

図面	記号	対応する実施例または比較例
図 2	□	比較例 1
	●	実施例 1
	..◇..	実施例 4
	..△..	実施例 7
	..×..	実施例 10
	▲	実施例 13
	○	実施例 18
	—	実施例 21
図 3	□	比較例 1
	●	実施例 1
	..◇..	実施例 4
	..△..	実施例 7
	..×..	実施例 10
	▲	実施例 13
	○	実施例 18
図 4	□	比較例 1
	●	実施例 2
	..◇..	実施例 5
	..△..	実施例 8
	..×..	実施例 11
	▲	実施例 14
	○	実施例 19
	—	実施例 22
図 5	□	比較例 1
	●	実施例 2
	..◇..	実施例 5
	..△..	実施例 8
	..×..	実施例 11
	▲	実施例 14
	○	実施例 19
図 6	□	比較例 1
	●	実施例 3
	..◇..	実施例 6
	..△..	実施例 9
	..×..	実施例 12
	▲	実施例 15
	○	実施例 20
図 7	□	比較例 1
	●	実施例 3
	..◇..	実施例 6
	..△..	実施例 9
	..×..	実施例 12
	▲	実施例 15
	○	実施例 20

〔異なるレートにおける放電試験〕：

試験は以下の手順によって行なった。実施例および比較例 1 に従ったバッテリーの各々

10

20

30

40

50

を 0.1 C レートで充電し、次いで、0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C および 5 C である様々なレートで放電させた。すべての放電レートを 5 回行って、6 種類のバッテリーの容量を得た。すなわち、30 の容量を得ることができる。その後、各レートで得られた 5 つの容量の平均および標準偏差を計算し、次いで、以下の式によって前記平均を用いることにより、容量百分率(capacity percentage)を計算した。0.1 C レートにおける容量の平均および標準偏差は、第 2 サイクルから第 5 サイクルの容量によって計算されたことに留意しなければならない。計算結果を表 5 に示した。

【0069】

容量百分率 (%) = (n C レートにおける放電容量の平均 / 2 ~ 5 サイクルの間の 0.1 C レートにおける放電容量の平均) × 100

10

表 5 に、実施例および比較例 1 のすべての 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、2 C または 5 C における放電容量の平均 (mA h g⁻¹)、標準偏差および容量百分率を記載した。

【0070】

【表 5】

表 5 : 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2Cまたは5Cにおける放電容量の平均
(mA h g⁻¹)、標準偏差および容量百分率

操作方法			添加剤	添加剤 [重量%]	0.1C			0.5C			1C			2C			5C		
					容量の平均	標準偏差	百分率	容量の平均	標準偏差	百分率	容量の平均	標準偏差	百分率	容量の平均	標準偏差	劣化百分率	容量の平均	標準偏差	百分率
比較例1			なし		128	0.29	100	110	1.14	86	93	0.61	73	78	0.32	61	42	1.61	32
実施例	1	DANGE	0.56	129	0.85	100	123	0.2	95	117	0.65	91	108	0.67	83	84	0.64	65	
	2	DANGE	1.12	132	0.75	100	119	0.32	90	111	0.21	84	98	1.2	75	74	0.80	56	
	3	DANGE	2.21	134	0.47	100	117	0.50	88	108	0.27	81	95	1.17	71	73	0.56	55	
	4	TMOB	0.43	121	0.36	100	105	1.25	87	95	0.58	78	75	0.16	62	36	0.25	30	
	5	TMOB	0.86	117	0.22	100	101	1.13	86	83	0.58	71	58	0.56	50	24	1.91	21	
	6	TMOB	1.71	132	1.63	100	123	0.46	93	115	0.81	86	102	0.99	77	72	0.94	54	
	7	PAPE	0.51	113	0.46	100	102	1	90	85	0.94	75	60	0.86	53	22	0.25	20	
	8	PAPE	1.01	124	0.47	100	113	0.7	91	106	0.52	85	97	0.54	77	79	0.54	64	
	9	PAPE	2.01	138	0.63	100	120	0.52	87	114	0.03	82	102	0.40	76	86	0.72	62	
	10	MAME	0.36	125	0.66	100	116	0.27	92	110	0.33	88	102	0.34	81	86	0.41	69	
	11	MAME	0.72	134	0.51	100	124	0.25	93	117	0.27	88	109	0.14	81	93	0.44	70	
	12	MAME	1.44	129	0.24	100	118	0.19	92	112	0.20	87	104	0.50	81	87	0.35	67	
	13	MCO	0.69	137	1.31	100	129	0.94	94	118	0.34	85	108	0.20	79	94	0.77	68	
	14	MCO	1.37	133	0.68	100	121	0.21	91	115	0.28	86	106	0.36	79	88	1.23	66	
	15	MCO	2.70	130	0.22	100	121	0.37	93	113	0.40	87	103	0.38	79	83	0.15	63	
	18	OYAPE	0.59	137	1.22	100	131	0.33	95	121	0.42	88	110	0.64	80	88	1.42	64	
	19	OYAPE	1.18	135	0.78	100	127	0.34	94	121	0.25	89	111	0.68	82	90	1.60	66	
	20	OYAPE	2.33	129	0.60	100	117	0.55	90	108	0.62	83	96	0.63	74	77	1.12	59	
	21	BBAPE	0.69	131	0.63	100	120	0.28	91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	22	BBAPE	1.47	126	0.43	100	121	0.56	96	114	0.55	91	101	3.4	80	71	2.6	56	

さらに、表 5 の 5 C における実施例 1、実施例 2 および実施例 3 の放電容量を収集して、図 8 に示すように、比較のために電荷／放電曲線としてプロットした。比較例 1 および各実施例の記号は表 6 に記載した。

【0071】

10

20

30

40

【表 6】

表 6：記号の変換表

図面	記号	対応する実施例または比較例
図 8	— — — —	比較例 1
		実施例 1
	— . —	実施例 2
	————	実施例 3

10

〔結果〕：

表 2、表 3 および表 5 に示される上述の実施例の試験結果より、本発明の配合に従って調剤された電解質を用いたバッテリーは、ほとんどの特性において、特に第 1 サイクルの放電容量（すなわち第 1 放電容量）および不可逆性率において、添加剤を有さない電解質を用いたバッテリーよりも優れていた。

【0072】

図 2、図 4 および図 6 に示される、25℃での異なる濃度における 1 C レートでの充電／放電によって得られた容量に関する添加剤の試験結果を参照されたい。前記試験結果は、実施例 1 は不明瞭な効果を有したが、添加剤の濃度を高めた実施例 5 および実施例 6 は非常に良好な効果を有したことを示した。加えて、これに反して、添加剤の濃度を高めた実施例 5 または実施例 6 による容量は、実施例 4 による容量よりも劣っていた。実施例 2 1 および実施例 2 2 の効果は双方とも非常に良好であり、実施例 1 3、実施例 1 4 および実施例 1 5 の効果はその次であった。

20

【0073】

図 3、図 5 および図 7 に 60℃における試験結果を示した。実施例 4 は、より高濃度の添加剤を有する実施例 5 および実施例 6 よりも優れた試験結果を有し、該試験結果は 25℃における試験結果と同じである。実施例 1 もまた、より高濃度の添加剤を有する実施例 2 および実施例 3 よりも優れた試験結果を有した。同一の添加剤を有する実施例 7、実施例 8、および実施例 9 の中で、添加剤の濃度を高めた実施例 8 および実施例 9 の試験結果がかなり良好であった。さらに、実施例 1 2 の効果もかなり良好であり、より低濃度の添加剤を有する実施例 1 1 の効果はその次であった。より高い温度における試験結果の全体に関して、実施例 1 3 を除く実施例は、容量を高める、または容量の劣化を遅らせるというそれらの機能を果たすことができた。

30

【0074】

図 8 は、実施例 1、実施例 2、および実施例 3 の 5 C レートにおける放電容量は、添加剤を有さない比較例 1 の 5 C レートにおける放電容量よりも、かなり高かったことを示した。ここで、最低の濃度の添加剤を有した実施例 1 の効果が特に顕著であった。

【0075】

図 9 および図 10 は、室温およびより高い温度（60℃）での 1 C 充電／放電レートにおける比較例 1 および実施例 1、実施例 2、および実施例 3 による電極シートの表面の画像をそれぞれ示している。添加剤を有さない比較例 1 による電極シートの表面においては、室温およびより高い温度（60℃）において生成された不動態膜が明らかに観察され、より高い温度で生成された不動態膜の厚さはより厚かった。添加剤を有する実施例 1、実施例 2、および実施例 3 では、室温で生成された不動態膜はより薄く、より一様であり、3 つの濃度において生成された不動態膜の外観はよく類似していた。より高い温度では、不動態膜の厚さは添加剤の濃度の増大によって増大した。加えて、実施例 1 における電極シートの表面がひげ状の物質(whiskery substance)の層で被覆されていたことは注目に値した。バッテリーにおけるこの表面形態の影響は、表 2 の容量およびサイクル特性から肯

40

50

定的であると思われる。

【0076】

要約すると、本発明において、ホウ素系添加剤は、電気化学デバイス（リチウム電池など）用の電解質（1 MのLiPF₆ EC/DMC（1：1）など）に添加され、選択された正極材料（リン酸鉄リチウムなど）と共に使用されて、コイン電池を得るために組み立てられる。前記コイン電池は、より高い温度（60℃）におけるサイクル寿命に関してさらに試験された。実験結果から、正極材料としてのリン酸鉄リチウムのより高い温度におけるサイクル特性は、電解質にホウ素系添加剤を添加することによって、実際に改善される。加えて、ホウ素系添加剤の濃度の選択に関して、本出願人は、試験を繰り返した後、ホウ素系添加剤が電解質中に0.2重量%～5.0重量%の量で存在することが最も望ましいことを見出した。

10

【0077】

他の実施形態

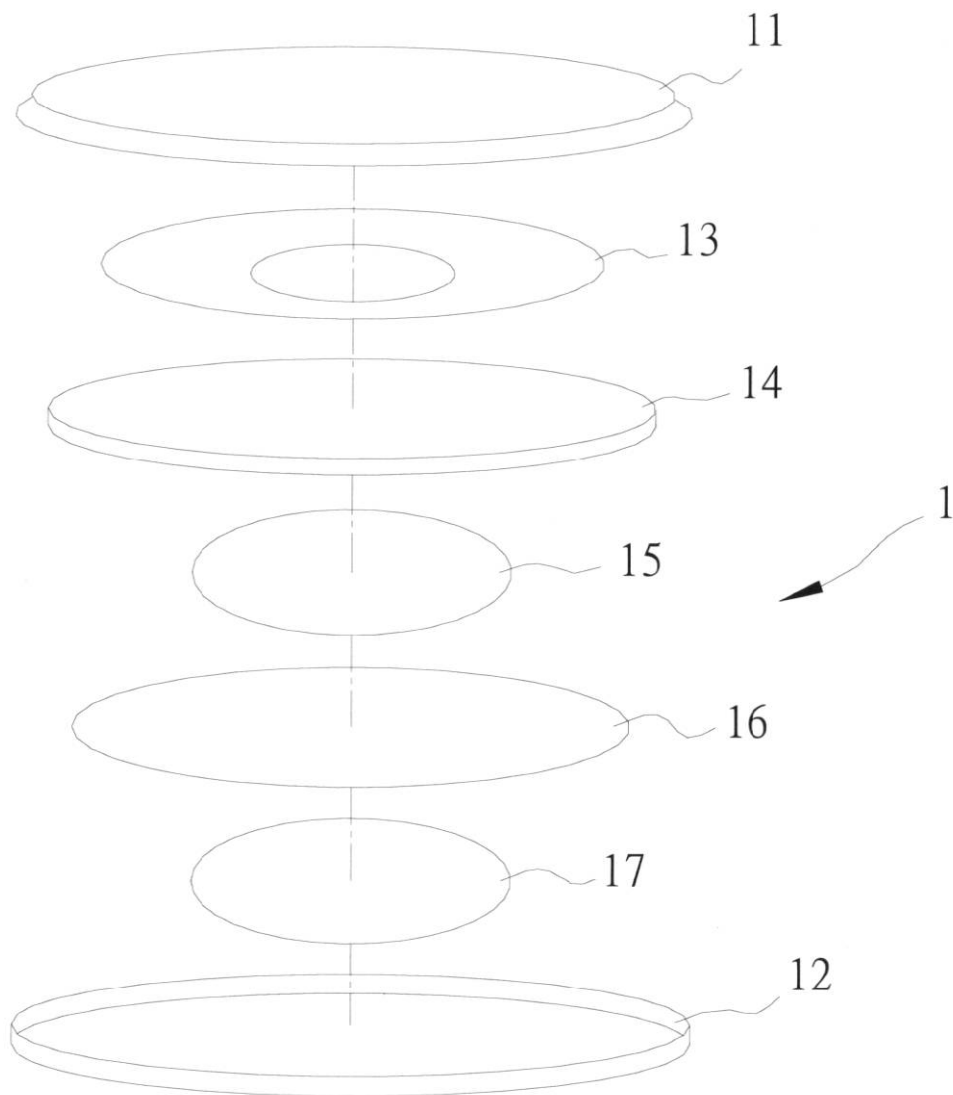
本願において開示された特性はすべて、任意の組み合わせで組み合わせることができる。さらに、本願において開示された特性は、同一の、同等の、または類似した目的に用いられる任意の特性と置き換えられ得る。したがって、別段の定めがない限り、本願において開示された特性は一連の同等または同様の特性の例である。

【0078】

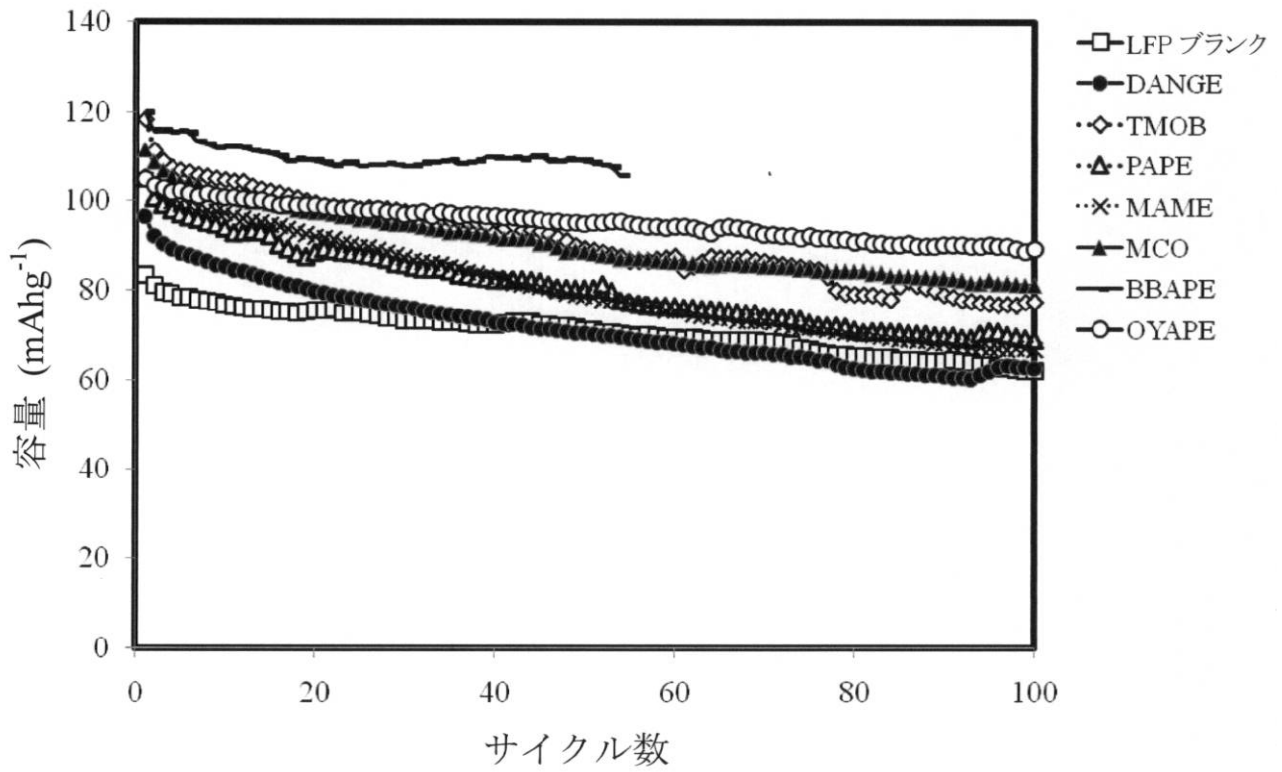
さらに、本願の開示に基づいて、異なる用途および状況に従って、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、当業者によって適当な変更および改変がなされてもよい。従って、他の実施形態は本発明の特許請求の範囲に包含される。

20

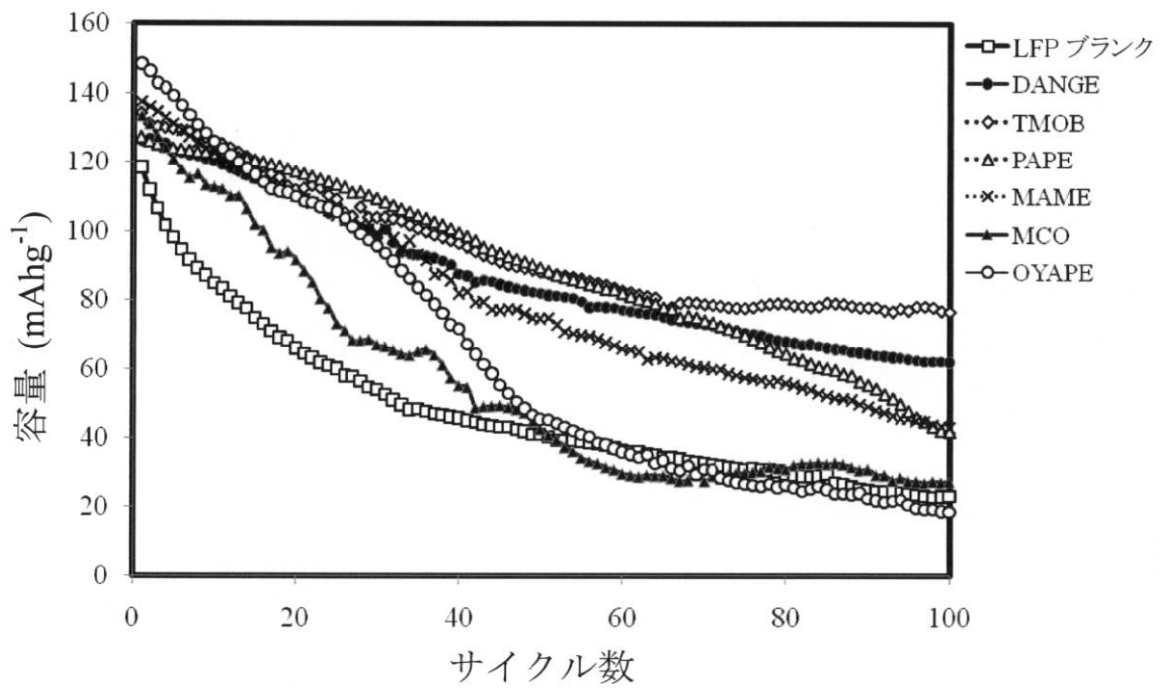
【図 1】



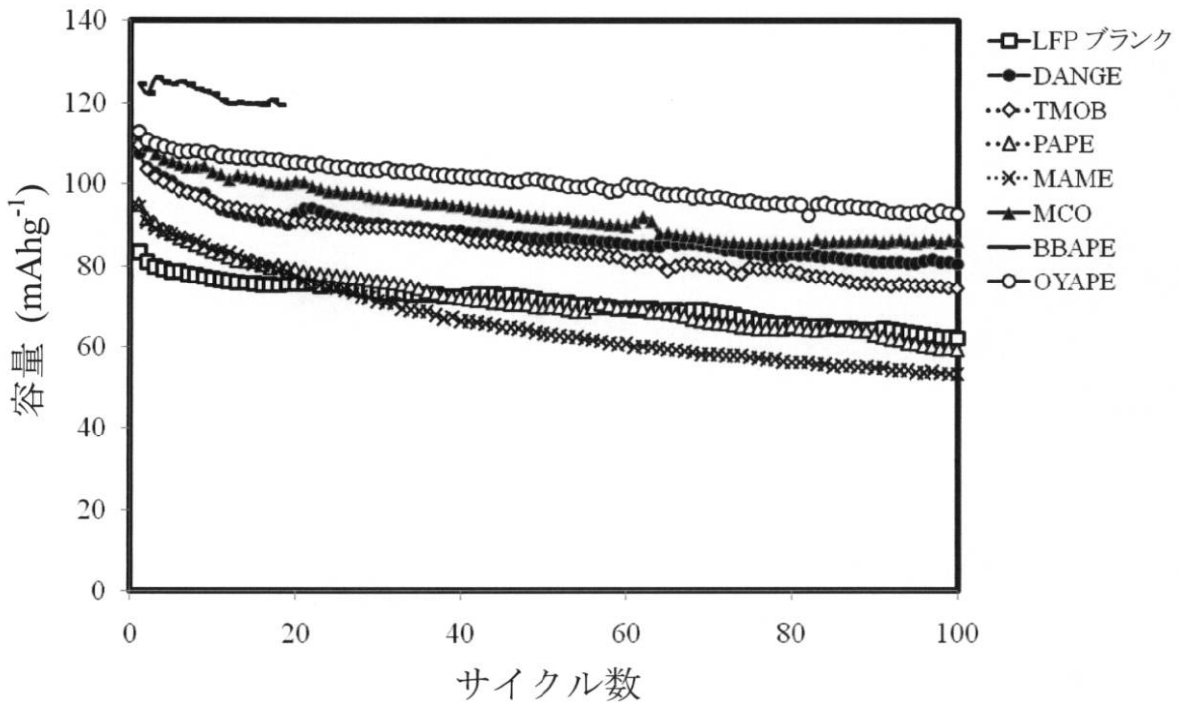
【図 2】



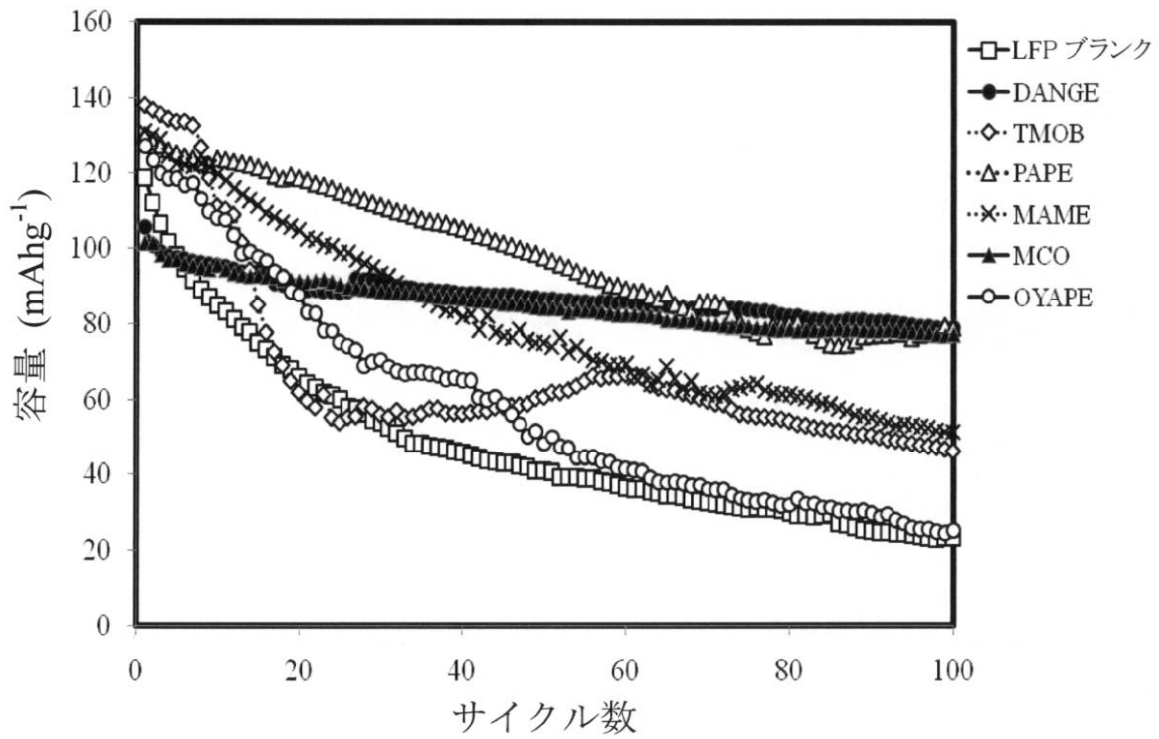
【図 3】



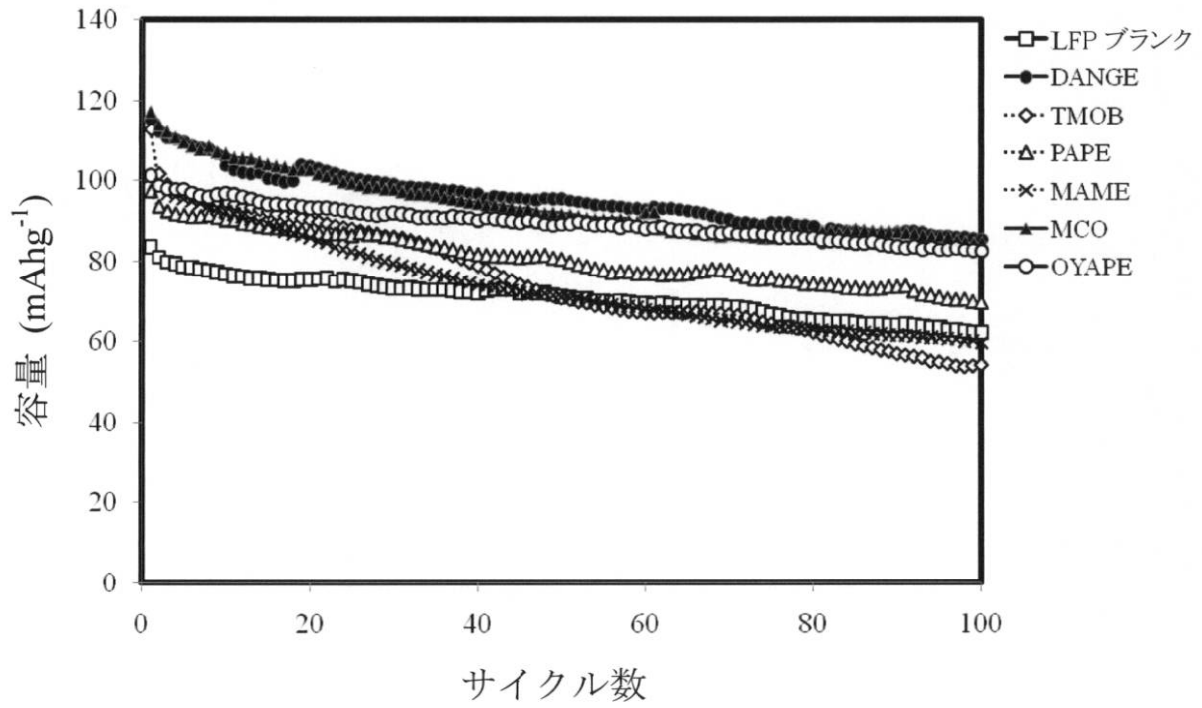
【図 4】



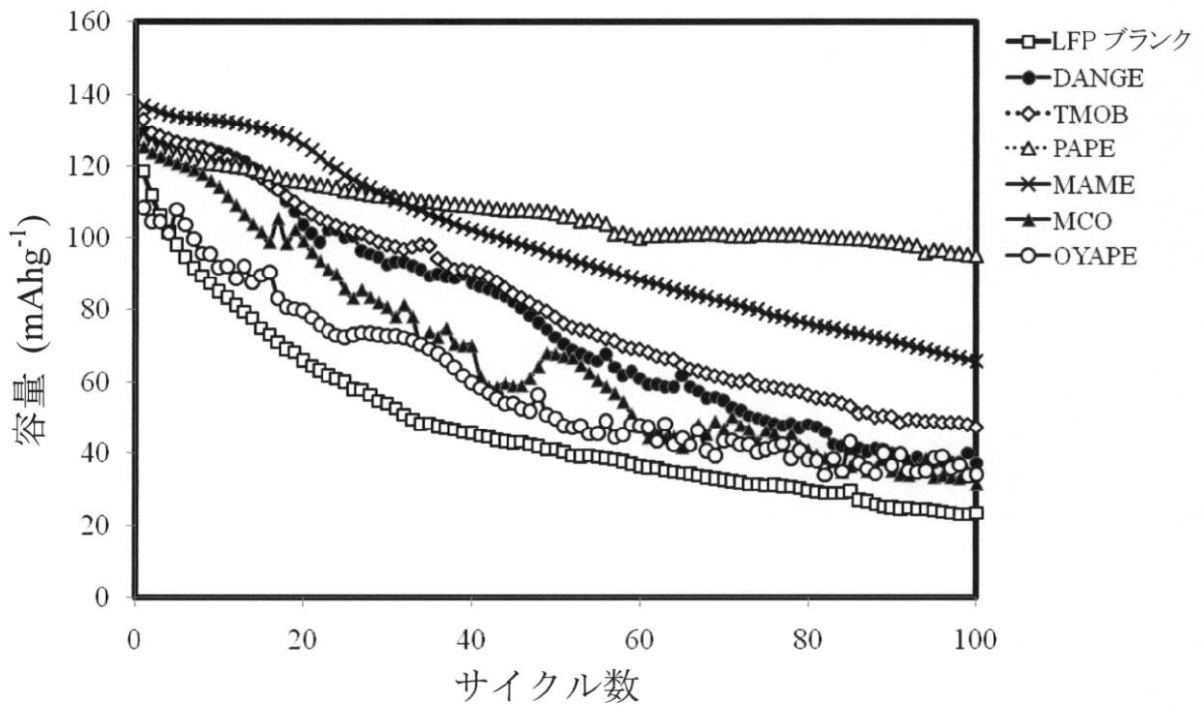
【図 5】



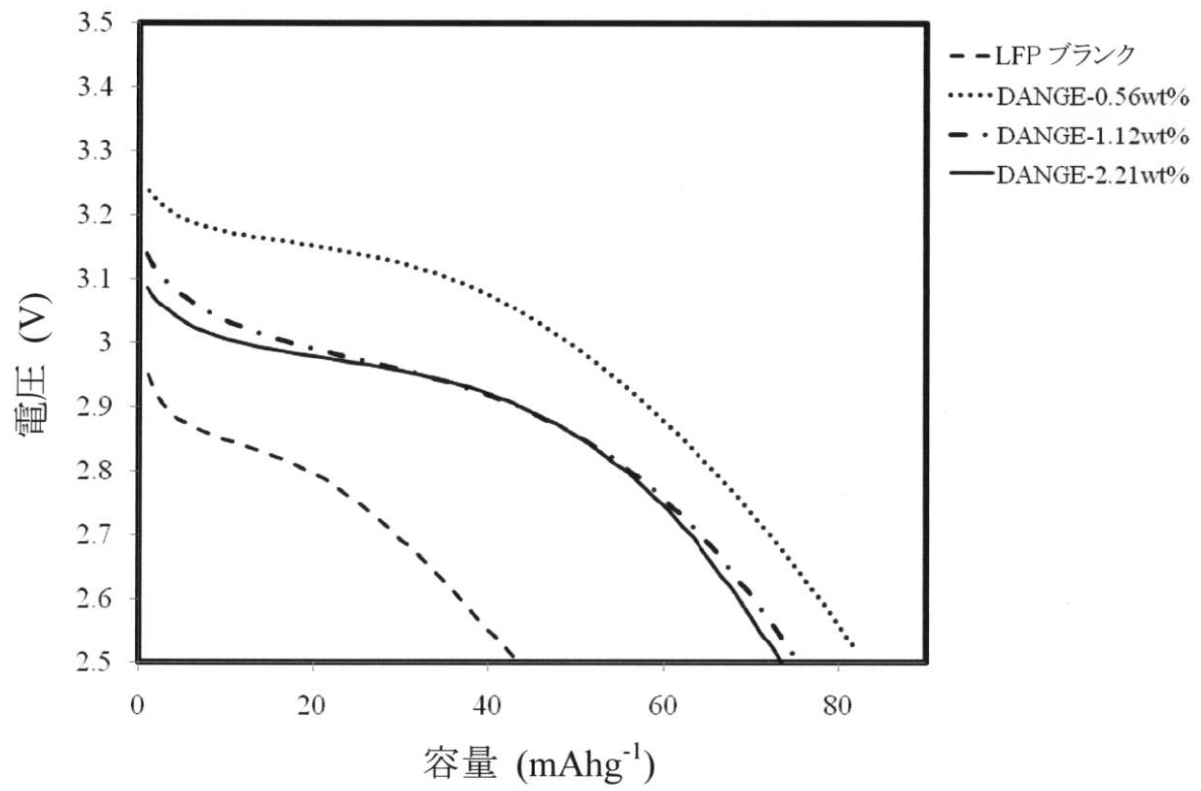
【図 6】



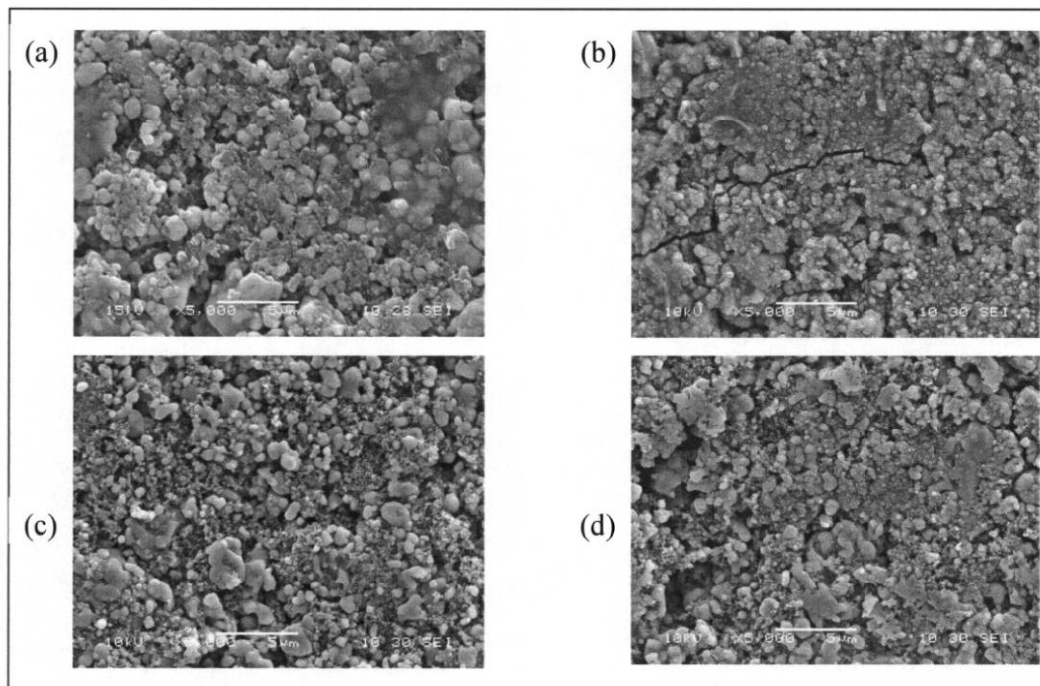
【図 7】



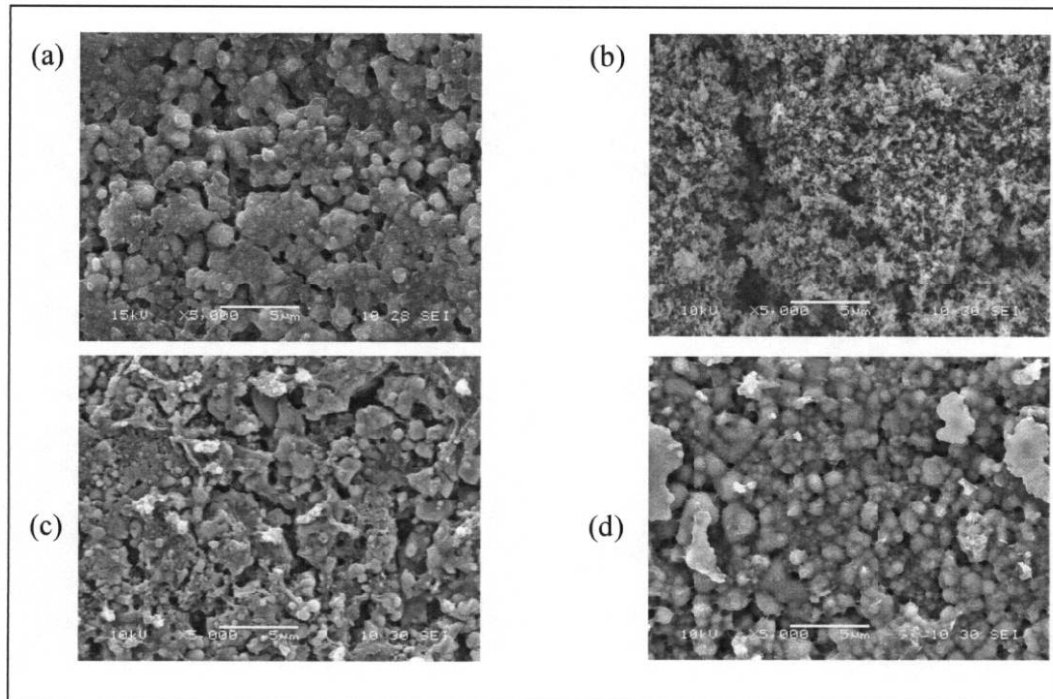
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 チャーチン チャン

台湾 83162 カオシュン カウンティー ダリアオ タウンシップ ファドン ロード ナ
ンバー28

(72)発明者 リージェン ヘア

台湾 83162 カオシュン カウンティー ダリアオ タウンシップ ファドン ロード ナ
ンバー28

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 HJ01 HJ02

【外国語明細書】
2012160446000001.pdf